日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2003年11月20日

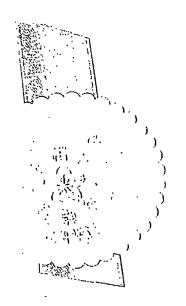
出 願 番 号 Application Number: 特願2003-431301

[ST. 10/C]:

[JP2003-431301]

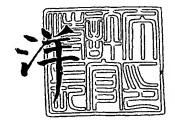
出 願 人
Applicant(s):

松本油脂製薬株式会社



特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2005年 1月 7日







 【書類名】
 特許願

 【整理番号】
 MYSO3P18

【提出日】 平成15年11月日

【あて先】特許庁長官殿【国際特許分類】C08J 3/12

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号 松本油脂製薬株式会社内

【氏名】 增田 俊明

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号 松本油脂製薬株式会社内

【氏名】 藤江 孝司

【発明者】

【氏名】 【発明者】

プライ 【住所又は居所】 大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号 松本油脂製薬株式会社内 【氏名】 三木 勝志

【特許出願人】

【識別番号】 000188951

【住所又は居所】 大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号

【氏名又は名称】 松本油脂製薬株式会社

【代表者】 木村 直樹

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

 【物件名】
 明細書 1

 【物件名】
 図面 1

 【物件名】
 要約書 1



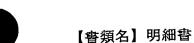
【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

熱可塑性樹脂を外殻とし、その内部に該熱可塑性樹脂の軟化点以下の沸点を有する揮発性液体を発泡剤として内包し、平均粒子径が1~100μmの範囲にある熱膨張性微小球あるいは該熱膨張性微小球と微粒子充填材との均一混合物を過熱して膨脹させて中空微粒子組成物を製造するにあたり、熱膨張性微小球あるいは該熱膨張性微小球と微粒子充填材との均一混合物を熱風流の外部に設置された1つ以上の分散ノズルから均一噴射し、熱風流中に均一分散させて該熱膨張性微小球を膨張開始温度以上の温度で加熱することにより膨張させることを特徴とする、中空微粒子組成物の製造方法。

【請求項2】

請求項1に記載の中空微粒子組成物が外殻重合体を溶解しない液状有機化合物で湿潤されていることを特徴とする、中空微粒子組成物。



【発明の名称】中空微粒子組成物の製造方法

【技術分野】

[0001]

本発明は、熱膨張性微小球を用い、その熱膨張体である中空微粒子組成物とその製法に関 するもので、特に膨張前後において粒度分布の変動係数の変化が少なく、凝集粒子及び未 膨張熱膨張性微小球の含有量の極めて低い中空微粒子組成物、およびその製法に関する。

【背景技術】

[0002]

揮発性液状発泡剤を熱可塑性樹脂外殼に内包した熱膨張性微小球の発泡方法には米国特許 第3611583号など数多くの特許があり、また特許出願もされている。しかしながら 、従来の方法では発泡工程で中空微粒子どうしが融着して凝集粒子を生じる。これは、全 ての熱膨張性微小球が同じ熱履歴になるような分散状態に維持することが難しいことに起 因しており、特に全ての熱膨張性微小球に同じ熱履歴を与えることは極めて困難である。 その上、乾燥が困難なのみならずこれを塗料、シーリング剤、プラスチック、ゴム等の配 合して用いるとき均一に分散させるのが困難である。また乾燥粒子をヘンシェルミキサー やハンマーミル等の粉砕機を用いて粉砕する方法も提案されているが、凝集発泡微粒子を 粉砕するのは容易でなく、得られる粉砕粒子の大きさもばらつきが大きく、加えて中空粒 子構造が破壊して、中空粒子としての特性が損なわれる傾向がある。特公昭59-532 9 0 号公報には熱膨張性微小球分散液を加熱空気中に噴霧して微小球の膨張と乾燥を同時 に行なう方法があるが、分散機先端に凝集体が生成する可能性が高く問題がある。特開昭 62-201231号公報は膨張性微小球を水性スラリー中で膨張させ、この発泡体スラ リー液を砥石の間隙を通過させて凝集粒子を分散させる方法を開示している。この方法は 、全ての熱膨張性微小球に等しく同じ熱履歴を与えることができるよい方法ではあるが、 水性スラリーとして用いる場合はともかく、これをプラスチック、塗料、ゴム、シーラン ト等に配合するため乾燥を必要とするときはやはり乾燥工程での融着が問題となる。特公 平8-29245号公報には乾燥された熱膨張性微小球をベルトコンベア上において膨張 温度より高い温度に加熱することにより膨張した中空微粒子を作成し、気流によりベルト 上から移送される方法があるが、気流移送時に膨張した中空微粒子とともに未膨張の熱膨 張性微小球も混入することにより得られた中空微粒子の粒度分布における変動係数の悪化 、及び真比重のばらつきによる不均一な製品の発生の可能性があり問題である。特許第2 927933号公報には熱膨張性微小球をスラリー状に分散した後に加熱膨張することに より中空微粒子を作成する方法があり、この方法も、全ての熱膨張性微小球に等しく同じ 熱履歴を与えることができるよい方法ではある。しかし、乾燥された中空微小球を得るた めには、膨張された熱膨張性微小球の含まれるスラリーを脱液した後、乾燥する必要があ り生産効率が悪く、特に外殻重合体の軟化温度の低い熱膨張性微小球より得られた中空微 粒子は乾燥工程での凝集体発生の可能性があり問題である。

【特許文献1】米国特許第3611583号

【特許文献2】特公昭59-53290号公報

【特許文献3】特開昭62-201231号公報

【特許文献4】特公平8-29245号公報

【特許文献5】特許第2927933号公報

【特許文献6】特公昭42-26524号公報

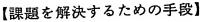
【特許文献7】特開2001-151895号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0003]

本発明は、膨張前後において粒度分布の変動係数の変化が少なく凝集粒子、未膨張熱膨張 性微小球の含有量の極めて低い中空微粒子組成物、及び表面に微粒子充填材が均一に付着 した中空微粒子組成物とその製法を提供することを目的とする。



[0004]

本発明の中空微粒子を製造するためには、熱可塑性樹脂を外殻とし、その内部に該熱可塑 性樹脂の軟化点以下の沸点を有する揮発性液体を発泡剤として内包した熱膨張性微小球、 あるいは該熱膨張性微小球と微粒子充填材との均一混合物を、熱風流外部に設置された1 つ以上の分散ノズルから均一噴射し、熱風流中に均一分散させて該熱膨張性微小球を膨張 開始温度以上の温度に加熱することにより膨張させる。このとき熱膨張性微小球の分散ノ ズルは温度上昇のしない構造になっている。その後冷却部分を通過させさせることにより 熱膨張性微小球の外殻である熱可塑性樹脂の軟化点以下の温度まで冷却し回収される。 本発明の中空微粒子は、熱可塑性樹脂を外殻とし、その内部に該熱可塑性樹脂の軟化点以 下の沸点を有する揮発性液体を発泡剤として内包し、平均粒子径が1~100μmの範囲 にある熱膨張性微小球を、膨張開始温度以上の温度で加熱することにより膨張させた中空 微粒子組成物であって、膨張前後において粒度分布の変動係数の変化が少なく、かつ凝集 粒子と未膨張熱膨張性微小球の含有量の低いことを特徴とする。

また本発明の表面に微粒子充填材が均一に付着した中空微粒子は、前記熱膨張性微小球と 、一次粒子が熱膨張性微小球粒子径の10分の1以下の粒子径の微粒子充填剤と均一に混 合された後に、膨張開始温度以上の温度で加熱することにより膨張させた中空微粒子組成 物であって、膨張前後において粒度分布の変動係数の変化が少なく、かつ凝集粒子と未膨 張熱膨張性微小球の含有量の低いことを特徴とする。

[0005]

熱膨張性微小球自体は、例えば特公昭42-26524号公報等に記載の公知のものであ ってよい。

[0006]

熱膨張性微小球に内包される揮発性液状発泡剤としては熱膨張性微小球の外殻重合体の軟 化温度以下の沸点を有する液体を使用する。その例を下に記載するが、これに限定される ものではない。炭素数3から8の直鎖状の脂肪族炭化水素及びそのフルオロ化物、炭素数 3から8の分岐状の脂肪族炭化水素及びそのフルオロ化物、炭素数3から8の脂環式炭化 水素およびそのフルオロ化物、炭素数が2から8の炭化水素基を有するエーテル構造を有 する化合物、または該炭化水素基の水素原子の1部が弗素原子によって置換された構造を 有する化合物などがある。具体的にはプロパン、シクロプロパン、ブタン、シクロブタン 、イソブタン、ペンタン、シクロペンタン、ネオペンタン、イソペンタン、ヘキサン、シ クロヘキサン、2ーメチルペンタン、2,2ージメチルプタン、ヘプタン、シクロヘプタ ン、オクタン、シクロオクタン、メチルヘプタン類、トリメチルペンタン類、С 3 F 7 〇 CH3、C4F9OCH3、C4F9OC2H5などのハイドロフルオロエーテル類、か ら選択される1種あるいはそれ以上の混合物からなる。

[0007]

熱膨張性微小球の外殻を形成する熱可塑性樹脂としてはエチレン系飽和結合を有する単量 体、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、 lpha - クロルアクリロニトリル、 lpha -エトキシアクリロニトリル、フマロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、 マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、及びメチル(メタ **)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、nープチル(メタ)アクリレート、イソ** プチル (メタ) アクリレート、 t ープチル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、 etaーカルボキシエチルアクリレートなどの(メタ)アクリル酸エステル、スチレン、lphaー メチルスチレン、クロロスチレンなど、スチレン系モノマー、アクリルアミド、置換アク リルアミド、メタクリルアミド、置換メタクリルアミドなど、またはこれらの任意の混合 物等が例示されるが、これらに限定されるものではない。

[0008]

2 以上の重合性二重結合を有する重合性単量体、特にラジカル重合性単量体(架橋剤)を 添加せずとも、本発明の目的とする中空微粒子組成物を得ることは可能であるが、必要に

応じて、架橋剤を添加することも可能である。例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフ タレン、などの芳香族ジビニル化合物、メタクリル酸アリル、トリアクリルホルマール、 トリアリルイソシアネート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレング リコールジ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1 4-プタンジオールジ(メタ)アクリレート、1.9-ノナンジオールジ(メタ)アク リレート、1.10-デカンジオールジ (メタ) アクリレート、PEG#200ジ (メタ) アクリレート、PEG#400ジ (メタ) アクリレート、PEG#600ジ (メタ) ア クリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ) アクリレート、1. 4ーブタンジオール ジメタクリレート、1.6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1.9-ノナン ジオールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、グリセ リンジメタクリレート、ジメチロールートリシクロデカンジアクリレート、ペンタエリス ルトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペン タエリスルトールヘキサアクリレート、ネオペンチルグリコールアクリル酸安息香酸エス テル、トリメチロールプロパンアクリル酸安息香酸エステル、2-ヒドロキシー3-アク リロイロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、2ープチルー2ーエチル -1,3-プロパンジオールジアクリレートなど、およびそれらの混合物等があげられる が、これらに限定されるものではない。2以上の不飽和結合を有する単量体を用いること により、得られた中空微粒子の凝集粒子が少なく、内包された揮発性発泡剤の損失がなく 熱膨張を効果的に達成することができる。

[0009]

熱膨張性微小球の壁材は上記成分に適宜重合開始剤を配合することにより、調整される。 重合開始剤としては過酸化物やアゾ化合物等、公知の重合開始剤を用いることができる。 例えば、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、ラウリルパーオキサ イド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、t ープチルパーオキサイド、2, 2 ' -アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等があげられるが、これらに限定される ものではない。好適には、使用する重合性モノマーに可溶な油溶性の重合開始剤が使用さ れる。

[0010]

具体的には、松本油脂製薬株式会社製の熱膨張性微小球マツモトマイクロスフェアーFシ リーズとして上市されている一連の製品群から調達することができる。

[0011]

本発明に用いられる熱膨張性微小球よりも粒子径の小さな微粒子充填材は、熱膨張性微小 球に対して混合率 0.1~95重量%が好ましく、材料中への分散性向上、流動性改善な ど使用目的に応じて、有機系充填材、あるいは無機系充填材の中から適宜選定すればよい

[0012]

有機系充填材として、例えばステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステ アリン酸亜鉛、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸リチウムなどの金属セッケン類、ポ リテトラフルオロエチレンビーズ、ポリメチルメタクリレートビーズなどの樹脂粉体類、 ポリアミド繊維などがあるがこれに限定されるものではない。

[0013]

無機系充填材として、例えばシリカ、アルミナ、マイカ、タルク、雲母、炭酸カルシウム 、水酸化カルシウム、リン酸カルシウム、水酸化マグネシウム、リン酸マグネシウム、硫 酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、セラミックビーズ、ガラスビーズ、水晶ビーズ、 カーボンブラック、二硫化モリブデンなどがあるが、これに限定されるものではない。こ れらの有機系あるいは無機系充填材は、混合して用いてもよい。

[0014]

熱膨張性微小球と充填材との混合には、一般的な揺動または攪拌を行える粉体混合機を用 いることができる。具体的には、リボン型混合機、垂直スクリュー型混合機等の揺動攪拌



または攪拌を行なえる粉体混合機を用いれば良い。近年、攪拌装置を組み合わせたことにより効率の良い多機能な粉体混合機;スーパーミキサー(株式会社カワタ製)やハイスピードミキサー(株式会社深江製)、ニューグラムマシン(株式会社セイシン企業製)なども紹介されており、これらを用いても良い。または容器と攪拌バネといった極めて簡単な機構でも良い。

[0015]

本発明の中空微粒子組成物は、熱膨張性微小球から加熱膨張工程を経て中空微粒子組成物を製造するにあたり膨張前後において粒度分布の変動係数C、(%)の変化が通常±10%以内、好ましくは±5%以内である。特に好ましくは、膨張前後において粒度分布の変動係数C、(%)の変化が±3%以内である。本発明で言う変動係数C、(%)は以下の式で示される値である。

[0016]

 $G_{\nu} = (s/\langle x \rangle) \times 1.00 (\%)$ (1)

 $s = \{ \sum_{i=1}^{n} (x_i - \langle x \rangle)^2 / (n-1) \}^{1/2}$ (2)

< x >: 平均值

s:標準偏差

[0017]

本発明の中空微粒子組成物の膨張前熱膨張性微小球からの体積膨張倍率は8倍以上のものが好ましい。特に好ましくは15倍以上である。本発明で言う体積膨張倍率A(倍)は以下の式で示される値である。

[0018]

 $A = (R_2 / R_1)^3 (倍)$

R1:膨張前熱膨張性微小球の平均粒子径

R 2 : 中空微粒子組成物の平均粒子径

[0019]

本発明の中空微粒子組成物には凝集粒子の含有量が通常5重量%以下であり、好ましくは 1重量%以下である。特に好ましくは0.5重量%以下である。凝集粒子の存在確認には 電子顕微鏡による観察、定量にはスクリーニングした後のスクリーニング残留量から測定 した。

[0020]

本発明の中空微粒子組成物には未膨張粒子の含有量が通常5重量%以下であり、好ましくは1重量%以下である。特に好ましくは0.5重量%以下である。中空微粒子組成物に含まれる未膨張粒子の含有率の定量は、イソプロピルアルコール(比重:0.78)を用いた比重差分離後の沈降成分量を定量することにより行った。

[0 0 2 1]

真比重の測定についてはイソプロピルアルコールを置換液とした液体置換法により求めた

[0022]

本発明を達成するための好ましい製造装置として、熱風流中に加熱防止装置を有する原料分散ノズルが設置された構造の発泡部分を有する製造装置について、図1の発泡部分断面図に基づいて説明する。すなわち、図1の製造装置は、熱風ノズル(1)外部に、分散ノズル(2)を配置して成る。製造方法としては、未膨張熱膨張性微小球、あるいは各種充填材とともに均一混合された熱膨張性微小球は定量供給機により排出され、分散ノズル(2)から分散用不活性ガスとともに、熱風(3)中に矢印(4)の方向に均一分散し、外殻樹脂の軟化温度以上に加熱され膨張された中空微粒子組成物が得られる。得られた中空微粒子組成物を回収するには、サイクロンやバッグフィルターのような一般的な固気分離装置を用いることができる。

この様な方法は多量の中空微粒子組成物を連続的に製造する上で、エネルギー効率、温度

調節、製品の品質(特に粒子系分布)の均一性と云った点で特に好ましい。

[0023]

本発明における製造法により得られた中空微粒子組成物を、特開2001-151895 号記載の方法により湿化することにより基材への混合時の発塵を防止し、混合分散性の向 上された湿化中空微粒子を製造することも可能である。

[0024]

本発明中空微粒子組成物は、軽量フィラーとしてプラスチックやエラストマーに配合して 軽量プラスチックや軽量エラストマーを得、あるいは塗料やインクに配合して塗装性や塗 膜外観、印刷特性を調節するために用いることができる。あるいは、シーリング剤、パテ 、接着剤等に配合して、充填性、弾性、耐衝撃性等を調節してもよい。そして、基布表面 に接着してクッション剤、模造皮等に利用することもできる。または、圧力保持容器内の 充填気体の代替充填材としても利用することが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

[0025]

以下、実施例をあげて本発明を説明する。

【実施例1】

[0026]

熱膨張性微小球マツモトマイクロフェアーF-50 (松本油脂製薬株式会社製、外殻樹脂 アクリロニトリルーメチルメタクリレート:平均粒子径 2 0 μ m、変動係数 3 5 %)を用 いて、図1に示す構造の発泡部分を有する装置で、処理することにより中空微粒子組成物 を得た。そのとき熱風(3)の温度が140℃になるよう設定した。平均粒子径測定には レーザー回折式粒度分布測定装置 (SYMPATEC社製 HEROS&RODOS) を 用いた。凝集物量の定量には目開き150μmのスクリーンを使用した。得られた中空微 粒子の平均粒子径 9 8 μ m、変動係数 3 6 %で未膨張の熱膨張性微小球の変動係数と同程 度であった。真比重は 0. 0 2 2 g/c c、体積膨張倍率は 1 1 7. 6 倍であり、凝集物 、未発泡粒子は確認されなかった。

[0027]

比較例1

熱膨張性微小球マツモトマイクロフェアーF-50を実施例1の装置の変わりにスチール ベルトに約2mmの厚さに塗布した。このスチールベルトを140℃の加熱ゾーン(3m) と 1 0 ℃の冷却ゾーン (2 m) に 1 m/分の速度で動かし、膨張させ中空微粒子を作成 した。凝集物量の定量には、目開き 1 5 0 μ mのスクリーンを使用した。得られた中空微 粒子は、平均粒子径102μmであったが、変動係数48%であり、未膨張熱膨張性微小 球の粒子系分布の変動係数より悪化した。真比重は0.020g/cc、体積膨張倍率は 132.7倍であり、凝集物量は1.8重量%であったが、未発泡粒子量が12重量%で あった。

【実施例2】

[0028]

実施例1の熱膨張性微小球マツモトマイクロフェアーF-50に代えてマツモトマイクロ フェアーF-100 (松本油脂製薬株式会社製、外殻樹脂アクリロニトリル系共重合体、 平均粒径 2 5 μ m、変動係数 3 7 %)を用いた以外は同様の方法で行った。熱風(3)の 温度が170℃になるよう設定した。得られた中空微粒子の平均粒子径93μm、変動係 数38%で未膨張の熱膨張性微小球の変動係数と同程度であった。真比重は0.033g / c c 、体積膨張倍率は 5 1 . 5 倍であり、凝集物、未発泡粒子は確認されなかった。

[0029]

比較例 2

熱膨張性微小球マツモトマイクロフェアーF-100を用いて比較例1と同様の方法で、 熱膨張性微小球を170℃まで加熱し膨張させ中空微粒子を作成した。凝集物量の定量に は、目開き200μmのスクリーンを使用した。得られた中空微粒子は、平均粒子径85 μmであったが、変動係数48%であり、未膨張熱膨張性微小球の粒子系分布の変動係数



より悪化した。真比重は0.040g/cc、体積膨張倍率は39.3倍であり、凝集物量は0.8重量%であったが、未発泡粒子量が14重量%であった。

【実施例3】

[0030]

[0031]

比較例3

熱膨張性微小球試作品1を用いて比較例1と同様の方法で、熱膨張性微小球を230℃まで加熱し膨張させ中空微粒子を作成した。凝集物量の定量には、目開き200μmのスクリーンを使用した。得られた中空微粒子は、平均粒子径117μmであったが、変動係数31%であり、未膨張熱膨張性微小球の粒度分布の変動係数より悪化した。真比重は0.031g/cc、体積膨張倍率は37.3倍であり、凝集物量は6.6重量%であったが、未発泡粒子量が15重量%であった。

【実施例4】

[0032]

熱膨張性微小球試作品 1 (外殼樹脂アクリロニトリル系共重合体、平均粒径 35μ m、変動係数 20%) と超微粉タルク(SG-1000、平均粒径 2.0μ m、日本タルク株式会社製)を重量比で 6:4 の割合で混合し、スーパーミキサー(株式会社カワタ製)を用いて均一に混合した。この均一混合物を原料として用い、実施例 3 と同様な方法で中空微粒子組成物を作成した。熱風(3)の温度が 230 Cになるよう設定した。凝集物量の定量には、目開き 200μ mのスクリーンを使用した。得られた中空微粒子の平均粒子径 19μ m、変動係数 21% で未膨張熱膨張性微小球の粒度分布の変動係数と同程度であった。真比重は 0.029 g/cc、体積膨張倍率は 39.3 倍であり、凝集物、未発泡粒子は確認されなかった。

【発明の効果】

[0033]

本発明は熱膨張性微小球の粒度分布の変動係数を反映し、凝集中空微粒子、未発泡粒子を 実質上殆んど含まない、製品の品質の安定した中空微粒子組成物を提供する。

【図面の簡単な説明】

[0034]

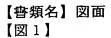
【図1】本発明に用いる製造装置の発泡部分の概要図である。

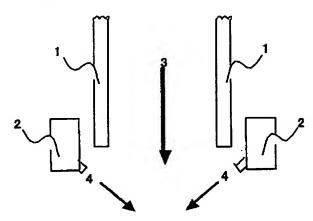
【符号の説明】

[0035]

- 1 熱風ノズル
- 2 分散ノズル
- 3 熱風の流れ
- 4 熱膨張性微小球、あるいは熱膨張性微小球と充填材との均一混合物の均一分散流









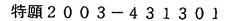
【暬類名】要約暬

【要約】

【課題】本発明は、膨張前後において粒度分布の変動係数の変化が少なく凝集粒子、未膨 張熱膨張性微小球の含有量の極めて低い中空微粒子組成物、及び表面に微粒子充填材が均 一に付着した中空微粒子組成物とその製法を提供することを目的とする。

【解決手段】本発明の中空微粒子の製造方法は、熱可塑性樹脂を外殼とし、その内部に該熱可塑性樹脂の軟化点以下の沸点を有する揮発性液体を発泡剤として内包した熱膨張性微小球、あるいは該熱膨張性微小球と微粒子充填材との均一混合物を、熱風流外部に設置された1つ以上の分散ノズルから均一噴射し、熱風流中に均一分散させて該熱膨張性微小球を膨張開始温度以上の温度に加熱することにより膨張させることを特徴とする。

【選択図】図1





認定・付加情報

ページ: 1/E

特許出願の番号 特願2003-431301

受付番号 20302210236

担当官 第六担当上席 0095

作成日 平成16年 1月21日

<認定情報・付加情報>

平成15年11月20日



特願2003-431301

出願人履歴情報

識別番号

[000188951]

1. 変更年月日 [変更理由]

1990年 8月31日

理由] 新規登録

住 所 大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号

氏 名 松本油脂製薬株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/016940

International filing date: 15 November 2004 (15.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP

Number: 2003-431301

Filing date: 20 November 2003 (20.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 20 January 2005 (20.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)

